

Vol.2 2006

ANNUAL REPORT

Department of Material Science
Graduate School of Science
Josai University

城西大学大学院理学研究科
物質科学専攻

Annual Report

Department of Material Science
Graduate School of Science
Josai University

Vol. 2

March 2006

城西大学大学院理学研究科
物質科学専攻

**Copyrighted materials in this publication were reproduced
with permission from the copyright owners.**

目次

研究紹介

情報科学部門

情報科学研究室	1
---------	---

分子物性光学部門

分子分光学研究室	2
----------	---

反応動力学研究室	3
----------	---

物質機能部門

物質機能科学研究室	4
-----------	---

分子集合体科学研究室	5
------------	---

分子設計部門

物理有機化学研究室	6
-----------	---

合成有機化学研究室	7
-----------	---

天然物有機化学研究室	8
------------	---

専攻主催講演会	9
---------	---

修士論文発表会	10
---------	----

修士課程中間報告会	11
-----------	----

2005 年度 業績リスト

研究論文	12
------	----

総説・著書	13
-------	----

学会発表	14
------	----

論文別刷	18
------	----

量子化学に基づく非経験的分子軌道法や分子動力学法といった手法を用いた分子の機能や物性の解析が中心的研究テーマである。特に分子構造の変化や化学反応に関する様々な問題についてアプローチを行っている。

複雑な分子系に対する構造最適化手法として非経験的分子軌道法と高次元アルゴリズムを用いる手法の提唱を行った。高次元アルゴリズムは古典力学によるハミルトニアンを利用した一般的な最適化問題の解法であり、多くの変数を持つ最適化すべき関数（評価関数）の大局的最小値やそれに近い値を持つ局所的な極小値を効率良く求める事を目的として開発された。最適化されるべき変数に対してそれらに共役な運動量を変数として加えることにより、最適化空間の次元数を拡大してより高次元な空間から最適化空間を見ることが最適化を効率化する手法である。そのような意味で高次元アルゴリズムと呼ばれている。加えた運動量変数は最適化する必要がないので、最適化に都合が良いうように任意に選びさらに変形する事が可能となる。

最近の研究例を以下に紹介する。

理論の定式化と適用例として C_3F_{12} 分子の最適化問題が取り扱われた。 C_3F_{12} 分子では従来のトランス・ゴーシュ構造に加えてオルソ構造が出現するため、光学異性体を含めて最大で 36 個の異性体が存在することが予想される。従来型の準ニュートン法などの最適化手法でこれらを求めることは困難であり、高次元アルゴリズムを用いて探索を行った。また構造最適化を加速する方法としての混合性(mixing)の概念が導入され、混合性のパラメータと最適化の収束性の関連について調べられた。運動量が大きく混合性も大きく与えた方が収束は早い、化学結合の切断などの不都合も起こり最適化の失敗につながることも示された。

高次元アルゴリズムを用いてグリシン・アラニンの 5 量体およびそれらのカチオン・アニオンなど、比較的小規模なアミノ酸多量体の立体構造解析の可能性を検討している。高次元アルゴリズムを *ab initio* 分子軌道法と組み合わせることで、大規模分子の立体構造解析の可能性を検討した。具体的にはグリシンの多量体をモデルアミノ酸として非常に短時間の高次元アルゴリズム計算を行い、構造変化の初期段階が観察された。今後はエンケファリンなどの小さい化合物の構造変化の研究を目指していく。

- 1) Takayoshi Ishimoto, Hiroaki Tokiwa, Hiroyuki Teramae, and Umpei Nagashima, J. Chem. Phys. 122, 094905 (2005)
- 2) 土屋恭平、寺前裕之、渡邊寿雄、石元孝佳、長嶋雲兵、日本コンピューター化学会 2005 春期年会（東京）、2005 年 5 月

研究テーマ

(1) 二原子分子の超高分解能分光 (2) 不安定分子の高分解能分光

当研究室の主テーマは、どこまでも精密に分子構造を決定してゆくためにはどうすればよいか、その結果何がわかるのかということにある。多原子分子では、どこまでも精密に分子構造を決定してゆくのは不可能である。Watson は二原子分子の理論を決定したともいえる paper¹⁾において、二原子分子においても物理的に意味のある parameter を決定することはできないと主張したので、スペクトル解析においてどこまでも精密に分子構造を決定しようとする試みは二原子分子でもこれまでなされてこなかった。しかしながら、この Watson の主張は Uehara, Ogilvie²⁾、Uehara³⁾によれば解析的に証明することができない。Uehara, Ogilvie²⁾、Uehara³⁾が提案したスペクトルの解析理論 (analytic approach of non-Born-Oppenheimer treatment : universal scheme for determination of the physically significant parameters⁴⁾) は Born-Oppenheimer breakdown を正しく取り入れ、物理的に意味のある分子 parameter を決定するものである。以下に、この universal scheme によって今年度に検討した二原子分子のうち HCl, AlF について述べる。

HCl

超高分解能フーリエ変換分光器 Bruker IFS-125HR を用いて HCl, DCI の回転スペクトルを $v=0$ および 1 状態について観測し、これまで報告されていない 103 本のスペクトル線を得た。HCl, DCI は試料セル内で AgCl と水または重水を高温下の反応で生成させつつ測定した。この新たに観測されたスペクトル線をこれまで報告されている HCl, DCI の回転および振動回転線 1213 本と合わせ、universal scheme により単一 fit を行なって non-Born-Oppenheimer parameter を含む 21 ヶの分子 parameter を決定した。わずか 21 ヶの parameter で、4 種の安定同位体の多数のスペクトルを非常に高い精度で fit できたことはこの universal scheme が高度な一貫性をもっていることを示している。この結果は文献 4) で報告した。

AlF

1200℃の試料セル内で生成した AlF の高温気体を Bruker IFS-125HR で観測し、これまで観測されていない AlF の高振動励起状態の振動回転スペクトルを $v=9-8$ band まで 1200 本観測した。これらを回転スペクトルの文献値と合わせ、universal scheme により解析し、non-Born-Oppenheimer parameter を含む 11 ヶの分子 parameter で精度良く fit できた。Universal scheme が高度な一貫性をもっているため、本 fit の検討過程において、他の研究者が波長標準に使っている HF の回転スペクトルの値が不正確であることが明らかになった。また、ここで求めた AlF の正確な分子パラメーターを用いて計算した $\Delta v=2$ 遷移の値を波長標準として、AlF, $\Delta v=2$ 遷移の赤外半導体レーザー分光を行なった。 $\Delta v=2$ 遷移の赤外半導体レーザー分光の結果は、すでに paper として、K. Horiai, H. Uehara, *Spectrochim. Acta* **A63**, 1009-1012 (2006)に報告されている。

- 1) J.K.G. Watson, *J. Mol. Spectrosc.* **80**, 411 (1980).
- 2) H. Uehara, J.F. Ogilvie, *J. Mol. Spectrosc.* **207**, 143 (2001).
- 3) H. Uehara, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **77**, 2189 (2004).
- 4) H. Uehara, K. Horiai, S. Umeda, *Chem. Phys. Lett.* **404**, 116-120 (2005).

化学反応を分子のレベルで究明しようとする研究分野が、反応動力学（反応ダイナミックス）である。化学反応は、反応分子が衝突や光励起などを通して活性化され、遷移状態を経て生成物に至る。研究室の目標は、活性化状態・遷移状態にある反応分子をとらえ、化学反応を制御している因子を把握することにある。そのために、時間分解高分解能フーリエ変換赤外分光システムを開発し、これを用いて、短寿命の活性化分子の構造や反応生成分子の量子準位分布を測定することを目標として、準備を進めている。

フーリエ変換赤外分光器の原理は、光を2光束に分割し、それをいろいろな光路差で重ね合わせた干渉パターンを求めて、そのフーリエ変換でスペクトルを得ることにある。反応時間の関数で反応システムの赤外スペクトルを測定するためには、各光路差ごとにパルス的に反応を繰り返し、反応時間の関数で干渉信号を測定して蓄積するシステムを構築する必要がある。図1が、研究室で製作している光反応－フーリエ変換赤外分光システムである。光パルス励起を一定光路差ごとに同期させ、 1×10^{-6} 秒の時間分解能を達成することに成功している。この装置を用いる研究としては、励起水銀原子との衝突による分子の励起反応や電子励起3重項状態の高分解能赤外分光をねらいとしている。そのために長光路セルなどの反応系の整備を現在行っている。

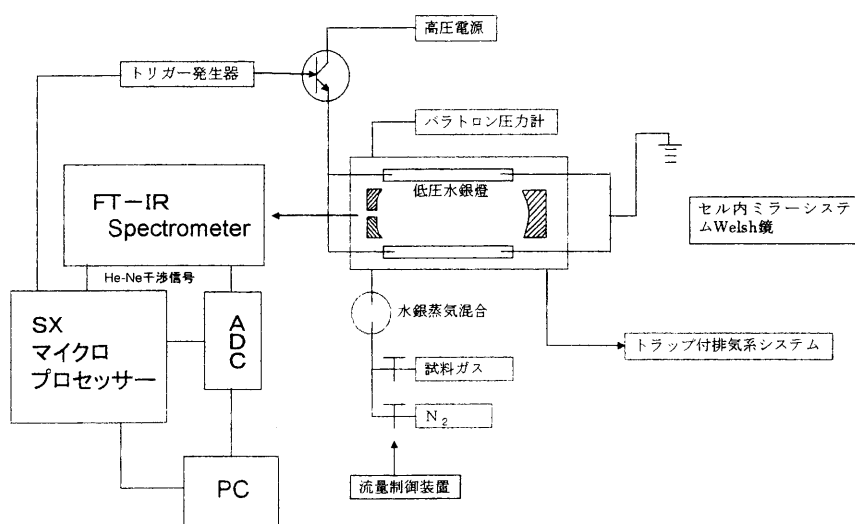


図1 時間分解 FT 赤外分光－光反応システムの概略図

分子構造の対称性や酸化状態で分子磁性をコントロールして磁性変化を曖昧さなく証明することが、分子磁性の測定家として最も実力を発揮できる研究である。そんな観点から以下のような研究を紹介する。

炭素ケージ内部の空孔に金属原子をトラップした特徴ある構造をしている金属内包フラーレンは、その美しい分子の形が故に新しい化学的性質や分子物性を示す。^{1), 4), 5), 6)} 特に金属イオンが複数炭素ケージに内包された分子は、対称性の高い炭素ケージ内の分子内運動性が顕著に見えることがある。そのような分子が示す分子磁性は、炭素ケージの化学的修飾や温度変化に対して敏感に変化する。この特性を生かせば、新しいタイプのスピンスイッチングを実現することも可能である。^{1), 6)}

金属ポルフィリンはラジカル性を有する金属錯体の代表例である。^{2), 7)} 複数の金属ポルフィリンを連結した場合には、ラジカルサイト間のスピン結合が期待できる。2個のポルフィリン環を共有結合で連結した場合には、連結の形式によってスピン結合性が強磁性的から反強磁性的に反転することもある。²⁾ また、配位結合を利用して自己集積する配位結合ケージ内に、金属錯体を包摂することで強磁性的スピン結合を実現することも可能である。⁷⁾

ニトロオキシル基を複数持つテトラアリルエチレンにおいては、化学酸化で得られる高スピンラジカルのスピン状態が酸化数に敏感に依存する系が確認された。この高スピンスウィッチングを、CW・ESR測定ばかりではなくパルスESR測定法を用いて直接スピン量子数を決定することで曖昧さなく証明した。³⁾

- 1) Y Iiduka, T Wakahara, T Nakahodo, T Tsuchiya, A Sakuraba, Y Maeda, T Akasaka, K Yoza, E Horm, T Kato, MTH Liu, N Mizorogi, K Kobayashi, S Nagase, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 12500-12501(2005).
- 2) T Ikeue, K Furukawa, H Hata, N Aratani, H Shinokubo, T Kato, A Osuka, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **117**, 2-5(2005).
- 3) A Ito, Y Nakano, T Kato, K Tanaka, *Chem. Commun.*, 403-405(2005).
- 4) Y Maeda, J Miyashita, T Haegawa, T Wakahara, T Tsuchiya, T Nakahodo, T Akasaka, N Mizorogi, K Kobayashi, S Nagase, T Kato, N Ban, H Nakajima, Y Watanabe, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 12190-12191(2005).
- 5) T Tsuchiya, T Wakahara, Y Maeda, T Akasaka, M Waelchli, T Kato, H Okubo, N Mizorogi, K Kobayashi, S Nagase, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **44**, 2-4(2005).
- 6) M Yamada, L Feng, T Wakahara, T Tsuchiya, Y Maeda, Y Lian, M Kako, T Akasaka, T Kato, K Kobayashi, S Nagase, *J. Phys. Chem.*, **B 109**, 6049-6051(2005).
- 7) M Yoshizawa, K Ono, K Kumazawa, T Kato, M Fujita, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 10800-10801 (2005).

弱い van der Waals 力により分子が結合した集合体、分子クラスター、は構成分子数が有限であるため気体や液体・固体とは異なった状態にあり、特有の性質をもつ。このためクラスターの物性の研究はあらたな機能性材料の開発につながる可能性がある。本研究室では、数個の分子が集合した van der Waals 錯体の高分解能赤外分光を行うことにより、その構造や分子間ポテンシャルを決定している。さらに、van der Waals 錯体の構造などの量子化学計算を行い、実験結果と比較して van der Waals 錯体特有の性質について研究している。昨年行った主な研究テーマを以下に示す。

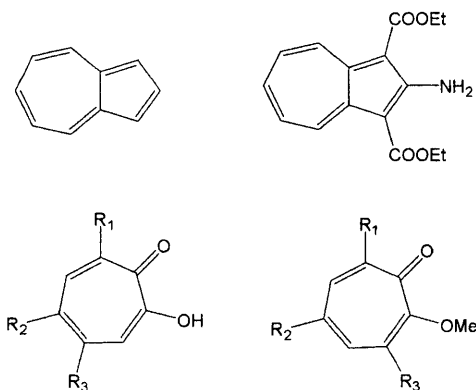
- (1) van der Waals 錯体 $\text{Kr-}^{12}\text{C}^{18}\text{O}_2$ の赤外スペクトルから得られた分子定数を用いて $\text{Kr-}^{12}\text{C}^{18}\text{O}_2$ 錯体の構造の同位体効果を調べた。理論計算から求められた分子間振動波動関数を用いてこの同位体効果を解析し、弱い van der Waals 結合に特徴的な大振幅零点振動波動関数について調べた。また Kr との錯体形成による CO_2 の分子内ポテンシャルの変化を振動バンドのオリジンのシフトを用いて決定した。
- (2) 希ガス- $^{12}\text{C}^{18}\text{O}_2$ 錯体のひとつとして $\text{Ne-}^{12}\text{C}^{18}\text{O}_2$ のパルスジェットー赤外ダイオードレーザ分光を行い、得られた高分解能赤外スペクトルを解析することにより、この錯体の分子定数を決定した。
- (3) $\text{N}_2\text{-}^{12}\text{C}^{18}\text{O}_2$ 錯体は希ガス- $^{12}\text{C}^{18}\text{O}_2$ 錯体と同程度の分子間相互作用をもつが、内部自由度をもつ点が興味深い。 $\text{N}_2\text{-}^{12}\text{C}^{18}\text{O}_2$ のパルスジェットー赤外ダイオードレーザ分光を行い、得られた高分解能赤外スペクトルを解析することにより、この錯体の分子定数を決定した。
- (4) 希ガス- N_2O の錯体の分子間ポテンシャルの量子化学計算を行った。 CO_2 の分子と性質の似ている N_2O 分子の希ガス錯体について構造の同位体効果を分子間零点振動波動関数を用いて理論的に予測した。

計算化学と称される分子力学法・分子動力学法および分子軌道法を駆使して、有機化合物の電子状態とそれらの物理化学的諸量を研究している。

以下のような幾つかのテーマに大別することができる。

- (1) 有機化合物の電子状態と薬理作用。具体的にはフェノチアジン類、アゼピン類、トロポロン類、アズレン類及びピラジン類の構造活性相関を検討し、薬理作用の発現機構に迫ることを目的としている。
- (2) 有機化合物の電子状態と反応性、反応機構の検討。具体的にはトロポロン類及びアズレン類の反応性とそれらの物性、NMR ケミカルシフトの理論計算。アズレン類のC-13-ケミカルシフトの理論計算を行い、近似的にケミカルシフトを予測する式を導き出したが、C-4, C-6, C-8 位の実測値との差の起因はまだ、明確ではなく、今後の課題の一つである。
- (3) 酸化チタンによるアミノ化合物及び界面活性剤の分解機構の検討
- (4) 萌芽的研究として、数式処理ソフトを用いた分子構造式の可視化
最近の研究例を(1)のテーマの研究内容を簡単に紹介する。⁽¹⁾

Azulene 類および tropolone 類の 50%細胞毒性活性(CC₅₀)と電子状態との定量的構造活性相関を研究し、CC₅₀ と水溶液中と気相中の全エネルギーとの差、双極子モーメント計算値、HOMO, LUMO 軌道エネルギー等の電子状態との間に良い相関があることを報告した。(4)は現在、水素原子軌道の可視化結果を投稿中である。⁽²⁾



- (1) Relationship between Electronic Structure and Cytotoxic Activity of Azules
Relationship between Electronic Structure and Cytotoxic Activity of Tropolones
In vivo, in press, 2006
- (2) Maple を用いた量子化学入門教材の作成
情報科学研究センター紀要、印刷中

インダン-1,3-ジオン (**1**) を基本骨格とする新しい π 共役系化合物の合成とその機能化について研究を進めている。この炭素骨格は交差共役系の形成に有利な前駆体と考えられ、また、2 位の炭素原子について **1** と *umpolung* の関係にあるニンヒドリン (**2**) を原料として利用することから、反応に多様な可能性が期待できる。

今年度は、次のような化合物を求核試薬として用い、**2** との反応を試みた。

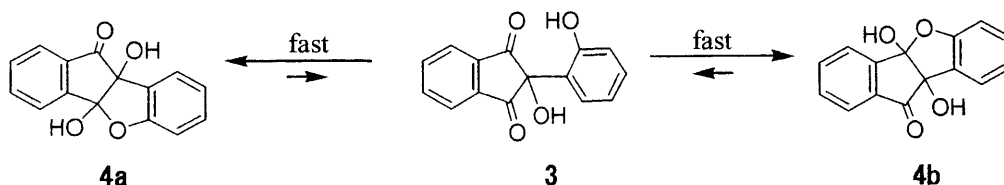
- (1) フェノール類
- (2) チオフェンとその誘導体
- (3) ヒドラジンとその誘導体

この中で、フェノール類との反応生成物について興味深いダイナミックな挙動を示す化合物を見出したので紹介する。

化合物 **3** を合成する目的で、ニンヒドリンとフェノールを酢酸中で反応させたところ、結晶として単離された生成物は **3** ではなく、環状ヘミアセタール構造の **4a** と **4b** からなるラセミ結晶であることが X 線結晶解析の結果から明らかになった。

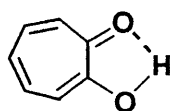
単離した **4** の NMR は、1,3-インダンジオン部分構造に由来する芳香核プロトンがブロードな 2 本のシグナルとして観測された。温度可変 NMR では、これら 2 本のシグナルは温度の低下とともにしだいに分裂し、 $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 付近で 4 本のシグナルに分裂した。また、ヒドロキシプロトンは室温で 5.2 ppm 付近にブロードな 1 本のシグナルとして観測された。ケミカルシフトの値から、水素結合の無いヒドロキシ基であることがわかる。このシグナルは $-48\text{ }^{\circ}\text{C}$ においてブロードな 2 本のシグナルに分裂した。以上の結果から、閉環ヘミアセタール構造 **3** は、溶液中、キラルな環状ヘミアセタール構造 **4a** と **4b** の間で速い変換運動をしているものと結論した。

通常、分子内環状ヘミアセタールの形成に関わる閉環－開環の平衡は、 α -および β -グルコースの例に見られるように、経時変化をもって達成されるのが普通である。開環－閉環－開環の変換がダイナミックな過程として、NMR の時間スケールからみて非常に早く起こる例は極めて珍しい。フェノール性ヒドロキシ基がヘミアセタール形成に関与していること、五員環状ヘミアセタールであることなどが要因と考えられる。

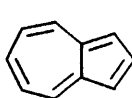


非ベンゼン系芳香族化合物に属するトロポノイド及びアズレノイドの化学に関する研究を行なっている。

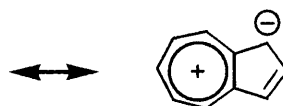
これら七員環骨格を有するトロポノイド及び七員環と五員環が縮環したアズレノイドの化学は70数年前、野副鉄男先生によりタイワンヒノキの精油中から見出されたヒノキチオールに始まった。ベンゼン骨格を持たないこのトロポノイド及びアズレノイドは芳香族性を示し、また大きな双極子モーメントを示すことから、これらの研究はその構造決定や合成にとどまらず、新規な π 共役系への興味を深めると共に分子軌道法の改良をもうながした。しかし、その特異的な構造のためにベンゼノイドとは反応性が異なり、系統的な研究が行われていない分野が多い。そこで当研究室では、これらの化合物に興味を持ち、基礎研究の一端として下記のテーマで研究を行っている。



Tropolone



Azulene



- (1) アズレン類の合成と反応： 新規なアズレン類の合成とその反応性の検討。

現在、グアイアズレンのハロゲン化反応を検討している。その結果、ハロゲンがアズレン環からアルキル基に移動するなどの興味ある事実を見だし、不安定な多数の新規物質の構造、並びに反応経路を検討している。

- (2) トロポコロン及びその関連化合物の合成： トロポノイド及びアズレノイドを含むクラウンエーテル等の大環状化合物の合成とその金属錯体を合成し、その性状を検討している。

- (3) アズレンキノン誘導体の合成 及びその性状： 生理活性を有するナフトキノン誘導体との比較の意味も含めてアズレンキノン類は、その構造、物性、生理活性等に大きな興味が持たれている。しかし、その合成法はステップが長く低収率であるため、その性状等は殆ど明かにされていない。最近、我々はアズレンの過ブロム化反応を検討中に一挙に 1,5- 及び 1,7-アズレンキノン誘導体を得られることを見出した。また得られたキノン類はアミン類、アルコキシド類、およびチオール類等の求核試薬と容易に反応して、種々のアズレンキノン誘導体を与えた。現在、他のアズレンキノン誘導体の合成を検討している。

- (4) トロポロン及びアズレン類の薬理活性の研究： 天然に存在するトロポン類及びアズレン類には薬理活性を示すものが多く知られている。そこで、比較のために当研究室で合成したトロポン類及びアズレン類の薬理活性の研究を検討している。

専攻主催 講演会

第2回 物質科学専攻開設記念講演会

2006年2月25日 清光会館4階視聴覚ホール

「星間空間に生命の起源を探る」

川口建太郎 岡山大学理学部化学科教授

1. Alkyl-および Arylpyrazine 類の血小板凝集阻害作用と電子状態との関連
[物理有機化学研究室] 石 井 圭 一
2. Non-Born-Oppenheimer Hamiltonian による二原子分子スペクトルの研究: HCl, HBr, AlF
[分子分光化学研究室] 梅 田 秀
3. ベンゾ[*b*]チオフェン誘導体からヘミチオインジゴ化合物への酸化反応に関する研究
[合成有機化学研究室] 遠 藤 浩 之
4. グアイアズレンと *N*-クロロコハク酸イミドとの反応
[天然物有機化学研究室] 佐 藤 剛
5. 希ガス-N₂O 錯体の赤外スペクトルの量子化学計算
[分子集合体科学研究室] 斉 藤 豊
6. Grandione の生成機構及び類似体の薬理活性の理論計算
[物理有機化学研究室] 椎 名 勉
7. 金属内包フラーレン Sc₃C₂@C₈₀ の化学修飾によるスカンジウム三量体の対称性低下
[物質機能科学研究室] 竹 内 一 宏
8. フーリエ変換赤外分光器への時間分解機能の付加
[反応動力学研究室] 竹 中 優
9. 単結晶 (Ad-La@C₈₂) ESR スペクトルの角度依存性による g-tensor の決定
[物質機能科学研究室] 奈 良 隆 平
10. 複数の電子スピンの結合したスピン状態のシミュレーション
[物質機能科学研究室] 福 島 誠
11. 赤外分光法による希ガス-¹²C¹⁸O₂ van der Waals 錯体の研究
[分子集合体科学研究室] 福 田 真 一
12. 真空中でのマイクロカノニカル分子動力学法における時間刻みの研究
[情報科学研究室] 八 幡 大 輔

修士課程中間報告会 2006 年 3 月 1 日

1. 高次元アルゴリズムを用いたポリペプチドの構造解析
[情報科学研究室] 土屋 恭平
2. La ダイマー内包フラーレン・アニオンの ESR スペクトル
[物質機能科学研究室] 川崎 裕貴
3. 銅ポルフィリン二量体のスピン結合状態
[物質機能科学研究室] 渡辺 健太郎
4. MO 法による Guaiazulene のハロゲン化機構の検討
[物理有機化学研究室] 青木 一洋
5. MO 法による Formamide, Urea 及び DOBS の TiO_2 上での分解機構の検討
[物理有機化学研究室] 大野 耐一
6. 固相光反応性を示すホスト化合物の合成
[合成有機化学研究室] 長濱 錦志
7. 1,3-インダンジオンとアニリン類との反応
[合成有機化学研究室] 武鹿野 陽子
8. アズレン類、トロポン類、及びアズレンキノン類の薬理活性
[天然物有機化学研究室] 西代 正志
9. アズレン誘導体可視部吸収極大値への Plattner の規則の拡張
[天然物有機化学研究室] 林 史雄
10. Tetraazaazulenocoronand 類の合成
[天然物有機化学研究室] 渡邊 雄騎

2005 年度 業績リスト

研究論文

Theoretical study of intramolecular interaction energies during dynamics simulations of oligopeptides by the fragment molecular orbital-Hamiltonian algorithm method.

T. Ishimoto, H. Tokiwa, H. Teramae, U. Nagashima, *J. Chem. Phys.* **122**, 094-905 (2005).

Rotational Spectroscopy of HCl and DCl: A Reanalysis Based on the Non-Born-Oppenheimer Effective Hamiltonian.

H. Uehara, K. Horiai, S. Umeda, *Chem. Phys. Lett.*, **404**, 116-120 (2005).

Structure Determination of Metallofullerene Sc₃C₈₂ Revised: A Surprising Finding.

Y. Iiduka, T. Wakahara, T. Nakahodo, T. Tsuchiya, A. Sakuraba, Y. Maeda, T. Akasaka, K. Yoza, E. Horm, T. Kato, M. H. Liu, N. Mizorogi, K. Kobayashi, S. Nagase, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 12500-12501 (2005).

The Importance of a b.b Bond for Long-Range Antiferromagnetic Coupling in Directly Linked Copper(ii) and Silver(ii) Diporphyrins.

T. Ikeue, K. Furukawa, H. Hata, N. Aratani, H. Shinokubo, T. Kato, A. Osuka, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **117**, 2-5 (2005).

Tetraarylethylene having two nitroxide groups: redox-switching of through-bond magnetic interaction by conformation change.

A. Ito, Y. Nakano, T. Kato, K. Tanaka, *Chem. Commun.*, 403-405 (2005).

Reversible and Regioselective Reaction of La@C₈₂ with Cyclopentadiene.

Y. Maeda, J. Miyashita, T. Haegawa, T. Wakahara, T. Tsuchiya, T. Nakahodo, T. Akasaka, N. Mizorogi, K. Kobayashi, S. Nagase, T. Kato, N. Ban, H. Nakajima, Y. Watanabe, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 12190-12191(2005).

2D NMR Characterization of the La@C₈₂ Anion.

T. Tsuchiya, T. Wakahara, Y. Maeda, T. Akasaka, M. Waelchli, T. Kato, H. Okubo, N. Mizorogi, K. Kobayashi, S. Nagase, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **44**, 2-4(2005).

Synthesis and Characterization of Exohedrally Silylated M@C₈₂ (M = Y and La).

M. Yamada, L. Feng, T. Wakahara, T. Tsuchiya, Y. Maeda, Y. Lian, M. Kako, T. Akasaka, T. Kato, K. Kobayashi, S. Nagase, *J. Phys. Chem.*, **B 109**, 6049-6051(2005).

Metal-Metal d-d Interaction through the Discrete Stacking of Mononuclear M(II) Complexes (M = Pt, Pd, and Cu) within an Organic-Pillared Coordination Cage.

M. Yoshizawa, K. Ono, K. Kumazawa, T. Kato, M. Fujita, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 10800-10801 (2005).

Infrared Spectroscopy of Kr-¹²C¹⁸O₂: Change in the ¹²C¹⁸O₂ Intramolecular Potential by Complex Formation and Isotope Effect on the Vibrationally Averaged Intermolecular Geometry.

T. Konno, S. Fukuda, Y. Ozaki, *Chem. Phys. Lett.*, **414**, 331-335 (2005).

Cytotoxic Activity of Azulenequinones Against Human Oral Tumor Cell Lines.

H. Wakabayashi, M. Nishishiro, S. Arikawa, K. Hashimoto, H. Kikuchi, H. Nishikawa, T. Kurihara, S. Terakubo, Y. Shoji, H. Nakashima, N. Motohashi and H. Sakagami, *Anticancer Res.*, **25**, 350-312 (2005).

Inhibition of LPS-stimulated NO Production in Mouse Macrophage-like Cells by Azulenequinones.

M. Nishishiro, S. Arikawa, H. Wakabayashi, K. Hashimoto, K. Satoh, K. Yokoyama, S. Unten, H. Kakuta, T. Kurihara, N. Motohashi and H. Sakagami, *Anticancer Res.*, **25**, 4157-4164 (2005).

総説

Multi-Frequency EPR Study of Metallo- Endofullerenes.

Klaus-Peter Dinse and Tatsuhisa Kato, *Novel NMR and EPR techniques (Published in honour of Professor Blinc's 70th birthday)*, pp.187-210 (2005), edited by J. Dolinsek, M. Vifan, and S. Zumer, Springer Publishers.

科学解説：「金属内包フラーレンの分子磁性」

加藤立久、NEW DIAMOND No. 78, Vol. 21 (3), 12-17 (2005).

HEADLINE REVIEW：「磁石の種入りフラーレン（金属内包フラーレン）とは」

加藤立久、OHM、オーム社、Vol. 92, 10 -11(2005).

学会発表

高次元アルゴリズムと非経験的分子軌道法による分子構造最適化 n-C₅F₁₂ 分子のコンフォーマー探索

石井圭一，斉藤豊，八幡大輔，寺前裕之

日本コンピューター化学会 2005 春期年会（東京），2005 年 5 月

高次元アルゴリズムにおける時間パラメータの検討

八幡大輔，寺前裕之，渡邊寿雄，石本孝佳，長嶋雲兵

日本コンピューター化学会 2005 春期年会（東京），2005 年 5 月

高次元アルゴリズムと古典分子動力学法によるアミノ酸多量体の構造解析

斉藤豊，土屋恭平，寺前裕之，渡邊寿雄，石本孝佳，長嶋雲兵

日本コンピューター化学会 2005 春期年会（東京），2005 年 5 月

Vibrational-Rotational Spectroscopy of AlF: An Analysis Based on the Non-Born-Oppenheimer Effective Hamiltonian

H. Uehara, K. Horiai

5th International Conference on Tunable Diode Laser Spectroscopy (Florence, Italy),
July 2005

HBr の回転スペクトルの観測と Non-Born-Oppenheimer Effective Hamiltonian による解析

梅田 秀，堀合公威，上原博通

日本化学会第 85 春季年会（横浜），2005 年 3 月

AIF の振動回転スペクトルの観測と Born-Oppenheimer 近似 Breakdown を考慮した解析

上原博通, 堀合公威, 梅田 秀

分子構造総合討論会 (東京), 2005 年 9 月

高温分子 AIF の赤外ダイオードレーザー分光

堀合公威, 梅田 秀, 上原博通

分子構造総合討論会 (東京), 2005 年 9 月

電子状態励起アセチレンの ungerade 振動順位構造の polyad 構造

山北奈美, 今城尚志, 土屋莊次, A. L. Merer

分子構造総合討論会 (東京), 2005 年 9 月

$\text{Sc}_3@\text{C}_{82}$ カルベン誘導体の単離とキャラクタリゼーション

飯塚裕子, 若原孝次, 土屋敬広, 前田優, 赤阪健, 加藤立久, 小林郁, 永瀬茂

第 28 回フラーレン・ナノチューブ総合シンポジウム (名古屋), 2005 年 1 月

$\text{La}@\text{C}_{82}\text{-B}$ の分子変換

河野孝佳, 松永洋一郎, 石塚みどり, 土屋敬広, 若原孝次, 前田優, 赤阪健, 加藤立久, 溝呂木直美, 小林郁, 永瀬茂

第 28 回フラーレン・ナノチューブ総合シンポジウム (名古屋), 2005 年 1 月

La 内包フレロピロリジン

蓬田知行, 若原孝次, Baopeng Cao, 土屋敬広, 前田優, 赤阪健, 小林郁, 永瀬茂, 加藤立久

第 28 回フラーレン・ナノチューブ総合シンポジウム (名古屋), 2005 年 1 月

ケイ素化金属内包フラーレンの合成とキャラクタリゼーション

山田道夫, 若原孝次, Lai Feng, Yongfu Lian, 土屋敬広, 前田優, 赤阪健, 加藤立久, 小林郁, 永瀬茂

第 28 回フラーレン・ナノチューブ総合シンポジウム (名古屋), 2005 年 1 月

化学修飾による $\text{Sc}_3@\text{C}_{82}$ の三量体構造の対称性低下

竹内一宏, 飯塚裕子, 若原孝次, 土屋敬広, 前田優, 小林郁, 奈良隆平, 福島誠, 永瀬茂, 赤阪健, 加藤立久, 永瀬茂

第 28 回フラーレン・ナノチューブ総合シンポジウム (名古屋), 2005 年 1 月

金属内包フラーレンと有機ドナー分子との電荷移動錯体形成

佐藤久美子，土屋敬広，若原孝次，前田優，仲程司，赤阪健，加藤立久，大久保敬，福住俊一，小林郁，永瀬茂

第29回フラーレン・ナノチューブ総合シンポジウム（京都），2005年7月

$\text{La}@\text{C}_{82}$ とシクロペンタジエンの位置選択的可逆付加反応

前田優，稲田浩司，宮下淳，長谷川正，若原孝次，土屋敬広，赤阪健，溝呂木直美，小林郁，永瀬茂，加藤立久，伴紀孝，中島洋，渡辺芳人

第29回フラーレン・ナノチューブ総合シンポジウム（京都），2005年7月

$\text{Xe}-^{12}\text{C}^{18}\text{O}_2$ の赤外ダイオードレーザー分光

福田真一，紺野東一，尾崎裕

日本化学会第85春季年会（横浜），2005年3月

$\text{N}_2-^{12}\text{C}^{18}\text{O}_2$ の赤外ダイオードレーザー分光

紺野東一，福田真一，尾崎裕

分子構造総合討論会（東京），2005年9月

$\text{Ne}-^{12}\text{C}^{18}\text{O}_2$ の赤外ダイオードレーザー分光

福田真一，紺野東一，尾崎裕

分子構造総合討論会（東京），2005年9月

小型赤外 VOC センサ用吸着材料の検討

尾崎裕，紺野東一，内山政弘

第46回大気環境学会年会（名古屋），2005年9月

1,3-ジイミノプロパン構造におけるプロトン3点移動ダイナミックス

小林啓二，武鹿野陽子，若林英嗣

第35回構造有機化学討論会（大阪），2005年9月

開環-閉環ダイナミックスを示す環状ヘミアセタール

小林啓二，佐久間夏実，宮前博，若林英嗣，山本学，真崎康博

第35回構造有機化学討論会（大阪），2005年9月

Dynamic behavior of the cyclic hemiacetal structure in 2-hydroxy-2-(2-hydroxyphenyl)-1,3-indandione.

K. Kobayashi, N. Sakuma, H. Miyamae, H. Wakabayashi, G. Yamamoto, Y. Mazaki,
2005 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Honolulu, USA),
December 2005

1,2-アズレンキノン類の合成

若林英嗣, 入波平治, 柴田賢志, 小林啓二, 栗原照夫, 内山譲, 太田哲,
藤森 邦秀

第 35 回 構造有機化学討論会 (大阪), 2005 年 9 月

Annual Report
城西大学大学院物質科学専攻

第2巻 2006年3月 発行

編集・発行 城西大学大学院理学研究科物質科学専攻
〒350-0295 埼玉県坂戸市けやき台1-1
電話 049-271-7728

印刷・製本 (株) 外為印刷
〒111-0032 東京都台東区浅草2-29-6
電話 03-3844-3855

